

## Nanoporöse Polymerschaumstoffe durch Aushärten von Reaktivharzen in Mikroemulsion

### Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft nanoporöse Polymerschaumstoffe, erhältlich durch Härtung von Mikroemulsionen. Die Mikroemulsion enthält eine wässrige Reaktivharz-Phase, ein geeignetes Amphiphil und eine Ölphase, wobei die reaktiven Komponenten einer Polykondensation unterworfen werden können. In einem anschließenden Trocknungsvor-

10

gang wird der so erhaltene Gelkörper von den fluiden Komponenten befreit.

Nanoporöse Polymerschaumstoffe mit einer Porengröße von deutlich unter 1 µm und einer Gesamtporosität von über 90 % sind aufgrund theoretischer Überlegungen besonders hervorragende Wärmeisolatoren.

15

Poröse Polymere mit Porengrößen im Bereich von 10-1000 nm sind bekannt und beispielsweise durch Polymerisation von Mikroemulsionen erhältlich (H.-P. Hentze und Markus Antonietti: Porous Polymers in Resins, 1964-2013, Vol.5 in "Handbook of Porous Solids" Wiley, 2002).

20

Die Copolymerisation in Mikroemulsionen von Methylmethacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat und Acrylsäure führt zu offenzelligen Polymergele mit schwammartigen, bicontinuierlichen Strukturen. Aufgrund von Phasenseparationseffekten während der Polymerisation ist die Porengröße der erhaltenen porösen Struktur jedoch beträchtlich größer als die der Mikroemulsion und liegt im Bereich von 1 – 4 µm (W.R.P. Raj J. Appl. Polym. Sci. 1993, 47, 499-511). Im allgemeinen führt die Polymerisation in Mikroemulsionen zum Verlust der für die Mikroemulsion charakteristischen Längenskala von einigen 10 bis 100nm. Zudem sind Materialien dieser Art als Wärmeisolatoren nicht geeignet, da sie sehr hohe Schüttdichten (niedrige Porositäten) aufweisen.

25

Um aus den Polymergele Polymerschaumstoffe zu erhalten, müssen die fluiden Komponenten, in der Regel Wasser, entfernt werden, was bei nanoporösen Materialien aufgrund der hohen Kapillarkräfte und geringen Stabilität der Gele im allgemeinen zu einer starken Schrumpfung des Polymerschaumstoffes führt. Ein möglicher Ansatz zur

30

Vermeidung der hohen Kapillarkräfte beim Trocknen ist die Verwendung von überkritischen Fluiden: Sogenannte Aerogele mit Poren < 100nm sind beispielsweise durch Trocknen mit überkritischem CO<sub>2</sub> erhältlich. Da jedoch der Einsatz überkritischer Fluide technisch sehr aufwendig und im allgemeinen mit mehreren Lösemittelwechseln verbunden ist, sind alternative Verfahren unter Vermeidung überkritischer Fluide von großem Interesse. Nanoporöse Polymerschaumstoffe mit einer Porengröße von deutlich unter 1 µm und einer Gesamtporosität von über 90 % sind derzeit ohne überkritische Fluide nicht zugänglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, nanoporöse Polymerschaumstoffe mit extrem kleinen Poren und hoher Gesamtporosität bereitzustellen. Des weiteren sollte ein Verfahren gefunden werden, das eine Trocknung des Polymergels bei geringem Energieverbrauch und hohen Raum-Zeitausbeuten ermöglicht. Gegenstand der 5 vorliegenden Anmeldung sind daher Materialien, die auch ohne überkritische Fluide hergestellt werden können.

Demgemäß wurden die oben beschriebenen nanoporösen Polymerschaumstoffe gefunden, die in einem ersten Schritt durch Härtung von Mikroemulsionen, bestehend aus 10 einer wässrigen Polykondensations-Reaktivharz-Phase, einem geeigneten Amphiphil und einer Ölphase erhalten wurden. In einem zweiten Schritt werden die gehärteten Mikroemulsionen ohne Einsatz überkritische Fluide getrocknet.

Nach einem bevorzugten Verfahren können die nanoporösen Polymerschaumstoffe 15 nach den folgenden Stufen hergestellt werden:

- a) Bereitstellen eines wasserlöslichen Polykondensationsharzes
- b) Herstellen einer Mikroemulsion mit einer Ölphase, einem geeigneten 20 Amphiphil und einer wässrigen Lösung, enthaltend Hilfsstoffe z.B. Katalysator und Härter für das Polykondensationsharz,
- c) Vereinigen des Polykondensationsharzes aus Stufe a) mit der Mikroemulsion aus Stufe b) und aushärten der Mikroemulsion,
- d) Trocknung durch Verdampfen der fluiden Bestandteile.

Die Mikroemulsion kann nach bekannten Verfahren unter Verwendung von ionischen oder nichtionischen Tensiden hergestellt werden. Von besonderer Bedeutung sind hier 30 effiziente Amphiphile, die in der Lage sind in geringer Konzentration bikontinuierliche Strukturen auszubilden.

Ausserdem sind für die Erhaltung der Mikroemulsions-Struktur während der Polymerisation reaktive Amphiphile von großem Vorteil, da sie die Grenzfläche fixieren. Als reaktives Amphiphile kann ein Aminogruppen-enthaltendes Tensid, bevorzugt ein 35 amphiphiles Melamin-Derivat verwendet werden.

Die Mikroemulsion enthält in der Polykondensations-Reaktivharz-Phase ein wasserlösliches Polykondensationsharz, bevorzugt ein unmodifiziertes oder verethertes Ami-40 noplastharz, z.B. ein Harnstoff-, Benzoguanamin oder Melamin-Formaldehyd-Harz oder Mischungen verschiedener Polykondensations-Reaktivharze. Besonders bevorzugt wird ein mit einem Alkohol modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Harz mit einem

Melamin/Formaldehyd-Verhältnis im Bereich von 1 / 1 bis 1 / 10, bevorzugt 1 / 2 bis 1 / 6 eingesetzt.

Als Ölkomponente können unpolare Verbindungen, wie Kohlenwasserstoffe, Alkohole,

5 Ketone, Ether oder Alkylester verwendet werden, die bevorzugt einen Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C aufweisen und durch Verdampfen leicht aus dem Polymergel entfernt werden können. Beispiele hierfür sind lineare oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Pentan, Hexan oder Heptan.

10 Die Art und Menge des Katalysators richten sich nach dem eingesetzten Polykondensationsharz. Für Aminoplaste können beispielsweise organische oder anorganische Säuren, z. B. Phosphorsäure oder Carbonsäuren, wie Essig- oder Ameisensäure, eingesetzt werden. Auch Kombinationen mit Salzen sind hilfreich bei der Kontrolle der Reaktionskinetik.

15 Zusätzlich können Vernetzungskomponenten (Härter) verwendet werden, z.B. Harnstoff oder 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine bei Melamin-Formaldehyd-Harzen.

20 Durch das Vereinigen des Polykondensations-Reaktivharzes, des Amphiphils, der Katalysatorkomponenten, der Ölkomponente und der zur Einstellung der gewünschten Struktur notwendigen Menge an Wasser wird somit eine härtbare Mikroemulsion erhalten deren Mikrostruktur während der Polykondensation der Reaktivkomponenten weitgehend bestehen bleibt.

25 Das Verhältnis der gesamten wässrigen Phase zur gesamten Ölphase (W/O-Verhältnis) beträgt in der Regel 95/5 – 5/95, bevorzugt 80/20 – 20/80.

30 Die nach Trocknung der gehärteten Mikroemulsion erhältlichen, nanoporösen Polymerschaumstoffe zeichnen sich durch eine hohe Gesamtporosität und damit verbundenen niedrige Schüttdichte und eine geringe Porengröße aus. Bevorzugt liegt die Schüttdichte im Bereich von 5 bis 200 g/l und der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, bevorzugt im Bereich von 30 bis 300 nm. Die erfindungsgemäßen nanoporösen Polymerschaumstoffe weisen eine geringe Wärmeleitfähigkeit, in der Regel unter 33 mW/m K auf und eignen sich daher besonders für Wärmeisolationsanwendungen, wie Dämmplatten im Baugewerbe, Kühlaggregaten, Fahrzeugen oder Industrieanlagen.

**Beispiele:****Beispiel 1:**

5 Durch Vermischen von 10 g Heptan, 2,5 g Lutensol TO7, 0,2 g NH<sub>4</sub>Cl und 13 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

10 Zu dieser den Reaktionskatalysator-enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063 ) gegeben. Nach 20 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Heptans gefriergetrocknet wurde.

**Beispiel 2:**

15 Durch Vermischen von 10 g Pentan, 1,8 g Lutensol TO7, 0,1 g NH<sub>4</sub>Cl und 16 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

20 Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063 ) gegeben. Nach 30 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

**Beispiel 3:**

Durch Vermischen von 10 g Pentan, 1,0 g Lutensol TO7, 1,2 g 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine, 0,1 g NH<sub>4</sub>Cl und 16 g einer 2-Gew.-%igen, wässrigen Phosphorsäure bei 60 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 2,5 g eines auf 60°C vortemperierte veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) gegeben. Nach 20 Minuten bei 60°C bildete sich ein leicht trübes, hoch-viskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

**Beispiel 4:**

Durch Vermischen von 10 g Pentan, 2,0 g 2,4-Diamino-6-nonyl-1,3,5-triazine, 0,2 g NH<sub>4</sub>Cl und 15,5 g einer 1-Gew.-%igen, wässrigen Salzsäure bei 65 °C wurde eine Mikroemulsion in Form einer klaren, leicht opaleszierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten.

Zu dieser den Katalysator enthaltenden Mikroemulsion wurden 0,5 g eines auf 65°C vortemperierten veretherten Melaminharzes (Luwipal 063) und 1g einer 37%igen Formalinlösung gegeben. Nach 10 Minuten bei 65°C bildete sich ein leicht trübes, hochviskoses Gel, das zur Entfernung des Pentans gefriergetrocknet wurde.

5

**Beispiel 5:**

Durch Vermischen von 13,5 g Heptan, 1,3 g Lutensit A-BO und 3 g einer 10 gew.-%igen wässrigen Kauramin 711 Lösung wurde bei 50°C eine Mikroemulsion in 10 Form einer klaren, leicht opalezierenden, niedrigviskosen Flüssigkeit erhalten. Nach 30 Minuten bildete sich ein leicht-trübes hochviskoses Gel, das zur Entfernung des Heptans bei Raumtemperatur und Normadruk getrocknet wurde.

**Patentansprüche:**

1. Nanoporöse Polymerschaumstoffe, erhältlich durch Härt(en) von Mikroemulsionen, die mindestens ein wässriges Polykondensations-Reaktivharz, mindestens eine Ölkomponente, und mindestens ein Amphiphil enthalten und anschließende Trocknung.  
5
2. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion als Polykondensations-Reaktivharz ein Aminoplastharz zenthält.  
10
3. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Aminoplastharz ein Harnstoff-, Benzoguanamin- oder Melamin-Formaldehyd-Harz ist.  
15
4. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion mindestens ein reaktives Amphiphil enthält.
5. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Ölphase einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton, Ether oder Alkylester oder eine Mischung der genannten Stoffe mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C enthält.  
20
6. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Schüttdichte im Bereich von 5 bis 200 g/l liegt.  
25
7. Nanoporöse Polymerschaumstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Porendurchmesser im Bereich von 10 bis 1000 nm, bevorzugt 30 bis 300nm liegt.  
30
8. Verfahren zur Herstellung von nanoporösen Polymerschaumstoffen, umfassend die Stufen
  - a) Bereitstellen eines Polykondensations-Reaktivharzes
  - b) Herstellen einer Mikroemulsion mit einer Ölphase, einem Amphiphil und einer wässrigen Lösung eines Härters und/oder Härtungskatalysators für das Polykondensations-Reaktivharz,
  - c) Vereinigen der Lösung des Polykondensations-Reaktivharzes aus Stufe a) mit der Mikroemulsion aus Stufe b) und aushärten der Reaktivkomponenten.
  - d) Trocknen unter Erhaltung der Struktur der gehärteten Mikroemulsion.  
40

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Polykondensationsharz ein Harnstoff- oder Melamin-Formaldehyd-Harz eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Mikroemulsion mindestens ein reaktives Amphiphil enthält.  
5
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Härtungskatalysator eine organische oder anorganische Säure eingesetzt wird.
- 10 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Ölphase ein Kohlenwasserstoff, Alkohol, Keton, Ether oder Alkylester oder Mischungen daraus mit einem Siedepunkt bei Normaldruck unter 120°C eingesetzt und die Ölphase durch Verdampfen entfernt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012846

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 666 948 A (WOERNER ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) column 2, line 50 - column 3, line 2 -----	1-12
A	US 5 086 085 A (PEKALA ET AL) 4 February 1992 (1992-02-04) column 3, line 55 - column 4, line 37 example 1 -----	1-12
A	US 5 945 084 A (DROEGE ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) column 7, line 25 - column 11, line .65 examples 1,2 -----	1-12

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

### ° Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 March 2005

Date of mailing of the International search report

31/03/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lartigue, M-L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012846

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 4666948	A	19-05-1987	DE AT DE EP JP JP JP	3534738 A1 61617 T 3678097 D1 0220506 A2 2025443 C 7059649 B 62074936 A	09-04-1987 15-03-1991 18-04-1991 06-05-1987 26-02-1996 28-06-1995 06-04-1987
US 5086085	A	04-02-1992	US	5081163 A	14-01-1992
US 5945084	A	31-08-1999	AU EP JP WO	8285598 A 0994912 A1 2002511899 T 9901502 A1	25-01-1999 26-04-2000 16-04-2002 14-01-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012846

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C08J9/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 666 948 A (WOERNER ET AL) 19. Mai 1987 (1987-05-19) Spalte 2, Zeile 50 – Spalte 3, Zeile 2 -----	1-12
A	US 5 086 085 A (PEKALA ET AL) 4. Februar 1992 (1992-02-04) Spalte 3, Zeile 55 – Spalte 4, Zeile 37 Beispiel 1 -----	1-12
A	US 5 945 084 A (DROEGE ET AL) 31. August 1999 (1999-08-31) Spalte 7, Zeile 25 – Spalte 11, Zeile 65 Beispiele 1,2 -----	1-12



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- \*'L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsatum veröffentlicht worden ist
- \*'T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*'X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*'Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

21. März 2005

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

31/03/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lartigue, M-L

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012846

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4666948	A	19-05-1987	DE	3534738 A1		09-04-1987
			AT	61617 T		15-03-1991
			DE	3678097 D1		18-04-1991
			EP	0220506 A2		06-05-1987
			JP	2025443 C		26-02-1996
			JP	7059649 B		28-06-1995
			JP	62074936 A		06-04-1987
US 5086085	A	04-02-1992	US	5081163 A		14-01-1992
US 5945084	A	31-08-1999	AU	8285598 A		25-01-1999
			EP	0994912 A1		26-04-2000
			JP	2002511899 T		16-04-2002
			WO	9901502 A1		14-01-1999